

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-039428

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl.

C08L101/10
C08K 5/09
C08L 71/02

(21)Application number : 03-219271

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1991

(72)Inventor : YANASE KIYOKO
WATABE TAKASHI
OZAWA SHIGEYUKI

(54) ROOM TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: TO provide a composition suitable as a sealing agent and curable in rubber-like state by water content.

CONSTITUTION: A room temperature-curable composition comprises (A) a hydrolyzable silicon group-containing polymer containing a hydrolyzable silicon group obtained by introducing $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ group to the ends of a linear polyoxypropylenepolyol which is obtained by adding propylene oxide to an initiator such as glycerol and an organic carboxylic acid salt of bismuth compound of 1 pts.wt. based on 100 pts.wt component A, and a room temperature- curable composition further added thereto 0.3 pts.wt. caprylic acid or lauric amine. A cured product having excellent elongation is obtained therefrom.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39428

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/10	K A R	7167-4 J		
C 0 8 K 5/09				
C 0 8 L 71/02	L Q D	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-219271

(22)出願日 平成3年(1991)8月6日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 柳瀬 聖子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小沢 茂幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】シーリング剤に適する、水分でゴム状に硬化しうる組成物を得る。

【構成】グリセリンなどのイニシエータにプロピレンオキサイドを付加させた線状のポリオキシプロピレンポリオール末端に-SiCH₃(OCH₃)₂基を導入した加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対し、ビスマス化合物の有機カルボン酸塩を1重量部含有する室温硬化性組成物とそれにカプリル酸またはラウリルアミン0.3重量部を添加した室温硬化性組成物。

【効果】伸びの優れた硬化物を得る。

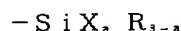
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下および(A)100重量部に対し酸性物質または塩基性物質(C)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項3】加水分解性珪素基が下記一般式で表される珪素官能基である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。



(式中、Rは1価の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3の整数)

【請求項4】加水分解性珪素基含有重合体が分子量2000～50000である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項5】ビスマス化合物がビスマスの有機カルボン酸塩である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項6】ビスマスの有機カルボン酸塩が、ビスマスートリス(2-エチルヘキソエート)、またはビスマスートリス(ネオデカノエート)である請求項5の室温硬化性組成物。

【請求項7】酸性物質が、有機カルボン酸である、請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項8】塩基性物質が、有機アミンである、請求項2の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性珪素基含有重合体を含む室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】4大気水分中に暴露するとゴム状物質へと硬化しうる珪素官能基含有有機重合体の配合物はシーリング材等の用途に使用されている。

【0003】一方ビスマス化合物は、ウレタンの触媒として有効であることは既に知られており、例えば特開昭61-235420号公報に記載されている。しかしこれまで、加水分解性珪素基含有重合体の硬化触媒として用いられた例は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来加水分解性珪素基含有重合体を室温で硬化させる触媒としては、錫、鉛の有機金属触媒を使用することが一般的である。しかしこれらの触媒はウレタン製造に適した触媒であり、加水分

2

解性珪素基含有重合体の硬化触媒として使用した場合得られる硬化物の伸びが十分でなく、新たな硬化触媒の開発が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0006】本発明はまた、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下および(A)100重量部に対し酸性物質または塩基性物質(C)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0007】今回、検討の結果、加水分解性珪素基含有重合体の室温における硬化触媒としてビスマス化合物が非常に有効であることが新たに判明した。ビスマス化合物を硬化触媒として使用した硬化性組成物は伸びが改良され、また、安全性の問題も少ない。

【0008】本発明で使用するビスマス化合物としては特開昭61-235420号公報に記載されているようなビスマス塩と炭素数2～20個好ましくは8～12個有する有機カルボン酸との反応物があげられる。具体的にはビスマスートリス(ネオデカノエート)、ビスマスートリス(2-エチルヘキソエート)等がある。

【0009】ビスマス化合物の使用量は10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部、特に0.01～3重量部が好ましい。

【0010】本発明ではビスマス化合物は単独で用いてもよいが、酸性物質または塩基性物質と併用することもできる。酸性物質または塩基性物質との併用は硬化促進効果がある。酸性物質または塩基性物質を使用する場合、その使用量は加水分解性珪素基含有重合体に対し10重量部以下、特に0.001～5重量部が適当である。最も好ましくは0.01～3重量部である。

【0011】酸性物質としては有機酸または無機酸が使用できるが特に有機カルボン酸化合物が好ましい。例えば酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、ステアリン酸、クエン酸、クロル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、m-ニトロ安息香酸または、p-ニトロ安息香酸など通常炭素数1～20の有機カルボン酸が使用できる。また、無機酸としてはクレイやケイ酸アルミニウム等の固体酸が使用できる。

【0012】塩基性物質としては特に有機アミン化合物が好ましく、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノ

ールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、ベンジルアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が使用できる。

【0013】本発明の加水分解性珪素基含有重合体としては、1分子中1個以上の加水分解性珪素基を有し主鎖が本質的にポリエーテルやポリエステルからなる様々な重合体を使用できる。具体的には下記の文献に記載されている化合物が挙げられる。

【0014】例えば、特公昭46-12514号公報、特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報にはポリオキシアルキレン化合物の末端に下記に述べるような方法で加水分解性珪素基を導入した加水分解性珪素基含有重合体が記載されている。

【0015】特公昭45-36319号公報は特定の結合基によって結合した加水分解性珪素基を末端に有するポリグリコールやポリエステル系の重合体が記載されている。

【0016】特開平3-79627号公報にはアルキレンオキシド等のモノエポキシドとアリルグリシジルエーテル等の不飽和機含有モノエポキシドとの共重合体に加水分解性珪素基を導入したものが記載されている。

【0017】更に、水酸基末端ポリブタジエンにプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加して得られる重合体に加水分解性珪素基を導入したものなどの主鎖が液状ゴムおよび/または水添液状ゴムの残基を有しかつポリエーテル鎖を有する重合体鎖で分子量300~30000の加水分解性珪素基含有重合体(本出願人の出願にかかわる特願平2-110588号明細書参照)を使用できる。

【0018】加水分解性珪素基含有重合体の主鎖は本質的にポリオキシアルキレン鎖からなるか、側鎖にポリオキシアルキレン鎖を有するものが好ましい。加水分解性珪素基含有重合体はこのようなポリオキシアルキレン鎖を有しかつ官能基を有する化合物に加水分解性珪素基を導入して製造される。

【0019】ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物のポリオキシアルキレン鎖は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ボルフィリンなど触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物などのイニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造される。ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0020】特に好ましい化合物はポリオキシプロピレン鎖を有し、2個または3個の水酸基を有する化合物である。具体的にはポリオキシプロピレングリオール、ポリ

オキシプロピレントリオール、液状ゴムおよび/または水添液状ゴムのプロピレンオキシド付加体等である。

【0021】また、下記(1)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0022】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物に導入される加水分解性珪素基としては、一般式

(a) で表されるシリル基がよい。

$-SiX_aR_{3-a} \cdots (a)$

【0023】式中Rは1価の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基であり、炭素数8以下、好ましくは6以下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基である。

【0024】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などがある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基である。

【0025】aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0026】一般式(a)で示されるシリル基は全末端基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。

【0027】一般式(a)で示されるシリル基のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物への導入の方法は特に限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

【0028】(1)ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(b)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

【0029】 $HSiX_aR_{3-a} \cdots (b)$

(式中R、X、aは前記に同じ)

【0030】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレンを有する化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0031】(2)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端に一般式(c)で表される化合物を反応させる方法。

【0032】

$R_{3-a} - SiX_a - R^1 NCO \cdots (c)$

(式中R、X、aは前記に同じ。R¹は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

【0033】(3) ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(d)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。

【0034】 $R_{3-a}-SiX_a-R^1W\cdots$ (d)

(式中R、R¹、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0035】(4) ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(d)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0036】本発明における加水分解性珪素基含有重合体は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。

【0037】本発明における加水分解性珪素基含有重合体の分子量は2000～50000、特に6000～50000が好ましく、特に、16000～30000が好ましい。

【0038】本発明の組成物は更に種々の充填剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイ酸アルミニウムあるいはカーボンブラック等一般的なものが挙げられるが、硬化を速めるためにはカオリン、ケイ酸アルミニウム等の酸性系充填剤が特に好ましい。

【0039】また、その使用量は加水分解性珪素基含有重合体100重量部に対して0～300重量部の範囲が好ましい。

【0040】可塑剤としてはDOP(ジオクチルフタレート)、BBP(ブチルベンジルフタレート)、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油その他の通常のものが加水分解性珪素基含有重合体100重量部に対して0～200重量部の範囲で使用できる。

【0041】タレ防止剤は水添ヒマシ油、無水ケイ酸または有機ペントナイト等が適当である。老化防止剤は紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、または過酸化物分解剤等に分類される各種のものを単独もしくは併用して用いることができる。

【0042】本発明の室温硬化性組成物は例えば建築用シーリング材として用いる場合、1成分型あるいは2成分型どちらの型にも応用できる。1成分型にする場合は、該組成物を無水状態でニーダー等で調整し、水分を遮断できる容器に詰めて製造する。また、2成分型の場合には、硬化を促進する成分とそれ以外の成分を2つに分離して製造する。

【0043】

【実施例】以下に具体的に製造例、実施例および比較例

を挙げて、本発明を説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】[製造例]

(重合体A) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子量17000の線状のポリオキシジプロピレンポリオールに-SiCH₃(OCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0045】(重合体B) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、グリセリンにプロピレンオキシドを付加させた分子量22000の線状のポリオキシジプロピレンポリオールに-SiCH₃(OCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0046】(重合体C) 特開平3-47825号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子量10000の線状のポリオキシジプロピレンポリオールに-SiCH₃(OCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0047】(重合体D) 特開平2-110588号公報に記載の方法で、水添ポリイソブレン系ポリオール(出光石油化学製エポール; 分子量2400、官能基数2.2)にプロピレンオキシドを付加させた分子量10000の変成オキシジプロピレン化合物の末端に-SiCH₃(OCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0048】以下に上記重合体A～Dを使用して調製した硬化性組成物の例を示す。なお、例1～7は実施例、例8は比較例を示す。

【0049】[例1] 表1に示す重合体各100重量部に対し炭酸カルシウム140重量部、DOP30重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油6重量部、老化防止剤1重量部を実質的に水分の存在しない系で混練した後、表1に示す硬化触媒を1重量部添加して均一に混練し硬化性組成物を得た。

【0050】[例2～8] 表1に示す酸性物質または塩基性物質0.3重量部を硬化触媒とともに添加すること以外は例1と同様の操作を行って硬化性組成物を得た。

【0051】例1～8で得た組成物を用い、JIS-5758に則してH型試験片を作製し23℃、60%湿度雰囲気下で14日間養生すると、何れの場合も内部まで完全に硬化したゴム状弾性体を得られた。

【0052】これらについて、50mm/minの速度で引っ張り試験を行った結果を表1に示す。

【0053】さらにこれらの硬化物を50℃、30%圧縮の状態24時間セットし、続いてセットを解除して復元率を測定した結果を併せて表1に示す。

【0054】なお例1～8で用いた硬化触媒、酸性物質及び塩基性物質は次のとおり。

(硬化触媒)

触媒化合物E: ビスマスートリス(エチルヘキサノエート)

触媒化合物F：ビスマストリス（ネオデカノエート）

* 塩基性物質：ラウリルアミン

触媒化合物G：オクチル酸スズ

【0056】

【0055】（酸性物質または塩基性物質）

【表1】

酸性物質：カプリル酸

*

例		1	2	3	4	5	6	7	8
重合体の種類		A	A	A	A	B	C	D	A
触媒化合物の種類		E	E	E	F	E	E	E	G
酸性・塩基性物質		—	塩基	酸	塩基	塩基	塩基	塩基	塩基
引張 試験 結果	50%モジュラス (kg/cm ²)	2.1	2.3	2.1	2.4	3.5	4.3	3.7	2.2
	破断強度(kg/cm ²)	9.8	11.6	10.9	11.3	10.3	9.8	12.3	9.1
	伸び(%)	720	770	700	750	400	230	400	480
復元 率	3時間後(%)	84	87	83	87	93	95	90	86
	24時間後(%)	85	90	86	92	95	97	93	90

【0057】

【発明の効果】本発明により優れた物性を有する硬化性

組成物が得られる。特に従来触媒としてスズ化合物を使用するものに比較して伸びが改良される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成11年(1999)7月27日

【公開番号】特開平5-39428
【公開日】平成5年(1993)2月19日
【年通号数】公開特許公報5-395
【出願番号】特願平3-219271
【国際特許分類第6版】

C08L 101/10 KAR
C08K 5/09
C08L 71/02 LQD

【F I】

C08L 101/10 KAR
C08K 5/09
C08L 71/02 LQD

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】室温硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下、および(A)100重量部に対し酸性物質または塩基性物質(C)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項3】加水分解性珪素基が下記一般式で表される珪素官能基である、請求項1または請求項2に記載の室温硬化性組成物。

$-SiX_aR_{3-a}$

(式中、Rは1価の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3の整数)

【請求項4】加水分解性珪素基含有重合体(A)の分子量が2000~50000である、請求項1、請求項2または請求項3に記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性珪素基含有

重合体を含む室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】大気水分中に暴露するとゴム状物質へと硬化しうる珪素官能基含有有機重合体の配合物はシーリング材等の用途に使用されている。

【0003】一方ビスマス化合物は、ウレタン化の触媒として有効であることは既に知られており、例えば特開昭61-235420号公報に記載されている。しかしこれまで、加水分解性珪素基含有重合体の硬化触媒として用いられた例は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来加水分解性珪素基含有重合体を室温で硬化させる触媒としては、スズ、鉛の有機金属触媒を使用することが一般的である。しかしこれらの触媒はポリウレタン製造に適した触媒であり、加水分解性珪素基含有重合体の硬化触媒として使用した場合得られる硬化物の伸びが十分でなく、新たな硬化触媒の開発が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0006】本発明はまた、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下、および(A)100重量部に対し酸性物質または塩基性物質(C)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0007】今回、検討の結果、加水分解性珪素基含有重合体(A)の室温における硬化触媒としてビスマス化合物が非常に有効であることが新たに判明した。ビスマス化合物(B)を硬化触媒として使用した硬化性組成物は伸びが改良され、また、安全性の問題も少ない。

【0008】本発明で使用するビスマス化合物(B)としては特開昭61-235420号公報に記載されているようなビスマス塩と炭素数2~20個好ましくは8~12個有する有機カルボン酸との反応物が挙げられる。具体的にはビスマスートリス(ネオデカノエート)、ビスマスートリス(2-エチルヘキサノエート)等がある。

【0009】ビスマス化合物(B)の使用量は、加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対し0重量部超10重量部以下であり、0.01~5重量部が好ましく、特に0.01~3重量部が好ましい。

【0010】本発明ではビスマス化合物(B)は単独で用いてもよいが、酸性物質または塩基性物質(C)と併用することもできる。酸性物質または塩基性物質(C)との併用は硬化促進効果がある。酸性物質または塩基性物質(C)を使用する場合、その使用量は加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対し10重量部以下であり、特に0.001~5重量部が適当である。最も好ましくは0.01~3重量部である。

【0011】酸性物質としては有機酸または無機酸が使用できるが特に有機カルボン酸化合物が好ましい。例えば酢酸、プロピオン酸、カブロン酸、カブリン酸、ステアリン酸、クエン酸、クロル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、m-ニトロ安息香酸または、p-ニトロ安息香酸など通常炭素数1~20の有機カルボン酸が使用できる。また、無機酸としてはクレイやケイ酸アルミニウム等の固体酸が使用できる。

【0012】塩基性物質としては特に有機アミン化合物が好ましく、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、ベンジルアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が使用できる。

【0013】本発明の加水分解性珪素基含有重合体(A)としては、1分子中1個以上の加水分解性珪素基を有し主鎖が本質的にポリエーテルやポリエステルからなる様々な重合体を使用できる。具体的には下記の文献に記載されている化合物が挙げられる。

【0014】例えば、特公昭46-12514号公報、

特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報にはポリオキシアルキレン化合物の末端に下記に述べるような方法で加水分解性珪素基を導入した加水分解性珪素基含有重合体が記載されている。

【0015】特公昭45-36319号公報には特定の結合基によって結合した加水分解性珪素基を末端に有するポリグリコールやポリエステル系の重合体が記載されている。

【0016】特開平3-79627号公報にはアルキレンオキシド等のモノエポキシドとアリルグリシジルエーテル等の不飽和基含有モノエポキシドとの共重合体に加水分解性珪素基を導入したものが記載されている。

【0017】更に、水酸基末端ポリブタジエンにプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加して得られる重合体に加水分解性珪素基を導入したものなどの主鎖が液状ゴムおよび/または水添液状ゴムの残基を有しかつポリエーテル鎖を有する重合体鎖で分子量300~30000の加水分解性珪素基含有重合体(本出願人の出願にかかわる特願平2-110588号明細書参照)を使用できる。

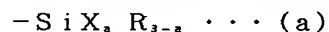
【0018】加水分解性珪素基含有重合体(A)の主鎖は本質的にポリオキシアルキレン鎖からなるか、側鎖にポリオキシアルキレン鎖を有するものが好ましい。加水分解性珪素基含有重合体はこのようなポリオキシアルキレン鎖を有しかつ官能基を有する化合物に加水分解性珪素基を導入して製造される。

【0019】ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物のポリオキシアルキレン鎖は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ボルフィリンなどの触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などのイニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造される。ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0020】特に好ましい化合物はポリオキシプロピレン鎖を有し、2個または3個の水酸基を有する化合物である。具体的にはポリオキシプロピレジオール、ポリオキシプロピレントリオール、液状ゴムおよび/または水添液状ゴムのプロピレンオキシド付加体等である。

【0021】また、下記(1)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0022】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物に導入される加水分解性珪素基としては、一般式(a)で表されるシリル基がよい。



【0023】式中Rは1価の炭化水素基またはハロゲン炭化水素基であり、炭素数8以下、好ましくは6以下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基であ

る。

【0024】Xは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などがある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基である。

【0025】aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0026】一般式(a)で表されるシリル基は全末端基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。

【0027】一般式(a)で表されるシリル基のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物への導入の方法は特に限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

【0028】(1) ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(b)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

【0029】 $\text{HSiX}_a\text{R}_{3-a}\cdots\text{(b)}$

(式中R、X、aは前記に同じ)

【0030】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレンを有する化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0031】(2) ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端に一般式(c)で表される化合物を反応させる方法。

【0032】

$\text{R}_{3-a}\text{-SiX}_a\text{-R}^1\text{NCO}\cdots\text{(c)}$

(式中R、X、aは前記に同じ。R¹は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0033】(3) ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(d)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。

【0034】 $\text{R}_{3-a}\text{-SiX}_a\text{-R}^1\text{W}\cdots\text{(d)}$

(式中R、R¹、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0035】(4) ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基

と、Wがメルカプト基である一般式(d)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0036】本発明における加水分解性珪素基含有重合体(A)は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。

【0037】本発明における加水分解性珪素基含有重合体(A)の分子量は2000~50000、特に6000~50000が好ましく、16000~30000が最も好ましい。

【0038】本発明の組成物は更に種々の充填剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイ酸アルミニウムまたはカーボンブラック等一般的なものが挙げられるが、硬化を速めるためにはカオリン、ケイ酸アルミニウム等の酸性系充填剤が特に好ましい。

【0039】これらは必須ではないが、使用する場合は、その使用量は加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対して0重量部超300重量部以下の範囲が好ましい。

【0040】可塑剤としてはDOP(ジオクチルフタレート)、BBP(ブチルベンジルフタレート)、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油その他の通常のものが加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対して0重量部超200重量部以下の範囲で使用できる。

【0041】タレ防止剤は水添ヒマシ油、無水ケイ酸または有機ベントナイト等が適当である。老化防止剤は紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、または過酸化分解剤等に分類される各種のものを単独でまたは併用して用いることができる。

【0042】本発明の室温硬化性組成物は例えば建築用シーリング材として用いる場合、1成分型または2成分型どちらの型にも応用できる。1成分型にする場合は、該組成物を無水状態でニーダー等で調製し、水分を遮断できる容器に詰めて製造する。また、2成分型の場合には、硬化を促進する成分とそれ以外の成分を2つに分離して製造する。

【0043】

【実施例】以下に具体的に製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明を説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】[製造例]

(重合体A) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子量17000の線状のポリオキシジプロピレンポリオール(の末端に-SiCH₃、(OCH₃)₂)基を導入した有機重合体。

【0045】(重合体B) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、グリセリンにプロピレンオキシドを付加させた分子量22000の線状のポリオキシジプロピレンポリオール(の末端に-SiCH₃、(OCH₃)₂)基を

導入した有機重合体。

【0046】(重合体C) 特開平3-47825号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子量10000の線状のポリオキシプロピレンポリオールに $-SiCH_3$ 、 $(OCH_3)_2$ 基を導入した有機重合体。

【0047】(重合体D) 特開平2-110588号公報に記載の方法で、水添ポリイソブレン系ポリオール(出光石油化学製エポール; 分子量2400、平均官能基数2.2)にプロピレンオキシドを付加させた分子量10000の変成オキシプロピレン化合物の末端に $-SiCH_3$ 、 $(OCH_3)_2$ 基を導入した有機重合体。

【0048】以下に上記重合体A~Dを使用して調製した硬化性組成物の例を示す。なお、例1~7は実施例、例8は比較例を示す。

【0049】[例1] 表1に示す重合体各100重量部に対し炭酸カルシウム140重量部、DOP30重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油6重量部、老化防止剤1重量部を実質的に水分の存在しない系で混練した後、表1に示す硬化触媒を1重量部添加して均一に混練し硬化性組成物を得た。

【0050】[例2~8] 表1に示す酸性物質または塩基性物質0.3重量部を硬化触媒とともに添加すること*

* 以外は例1と同様の操作を行って硬化性組成物を得た。

【0051】例1~8で得た組成物を用い、JIS-A5758に則してH型試験片を作製し23℃、60%湿度雰囲気下で14日間養生すると、いずれの場合も内部まで完全に硬化したゴム状弾性体を得られた。

【0052】これらについて、50mm/minの速度で引っ張り試験を行った結果を表1に示す。

【0053】さらにこれらの硬化物を50℃、30%圧縮の状態24時間セットし、続いてセットを解除して復元率を測定した結果を併せて表1に示す。

【0054】なお例1~8で用いた硬化触媒、酸性物質及び塩基性物質は次のとおり。

(硬化触媒)

触媒化合物E: ビスマスートリス(2-エチルヘキサノエート)

触媒化合物F: ビスマスートリス(ネオデカノエート)

触媒化合物G: 2-エチルヘキサン酸スズ

【0055】(酸性物質または塩基性物質)

酸性物質: カプリル酸

塩基性物質: ラウリルアミン

【0056】


【表1】

例		1	2	3	4	5	6	7	8
重合体の種類		A	A	A	A	B	C	D	A
触媒化合物の種類		E	E	E	F	E	E	E	G
酸性・塩基性物質		—	塩基	酸	塩基	塩基	塩基	塩基	塩基
引張試験結果	50%モジュラス(kg/cm ²)	2.1	2.3	2.1	2.4	3.5	4.3	3.7	2.2
	破断強度(kg/cm ²)	9.8	11.6	10.9	11.3	10.3	9.8	12.3	9.1
	伸び(%)	720	770	700	750	400	230	400	480
復元率	3時間後(%)	84	87	83	87	93	95	90	86
	24時間後(%)	85	90	86	92	95	97	93	90

【0057】

【発明の効果】本発明により優れた物性を有する硬化性

組成物を得られる。特に従来触媒としてスズ化合物を使用するものに比較して伸びが改良される。

ROOM TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP5039428 (A)**Also published as:****Publication date:** 1993-02-19 JP2993778 (B2)**Inventor(s):** YANASE KIYOKO; WATABE TAKASHI; OZAWA SHIGEYUKI**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:**

- international: C08K5/09; C08G65/32; C08K5/098; C08L71/02; C08L101/10;
C08G65/32; C08K5/00; C08G65/00; C08L71/00; C08L101/00;
C08G65/00; (IPC1-7): C08K5/09; C08L71/02; C08L101/10

- European:**Application number:** JP19910219271 19910806**Priority number(s):** JP19910219271 19910806**Abstract of JP 5039428 (A)**

PURPOSE: TO provide a composition suitable as a sealing agent and curable in rubber-like state by water content. **CONSTITUTION:** A room temperature-curable composition comprises (A) a hydrolyzable silicon group-containing polymer containing a hydrolyzable silicon group obtained by introducing SiCH₃(OCH₃)₂ group to the ends of a linear polyoxypropylenepolyol which is obtained by adding propylene oxide to an initiator such as glycerol and an organic carboxylic acid salt of bismuth compound of 1 pts.wt. based on 100 pts.wt component A, and a room temperature- curable composition further added thereto 0.3 pts.wt. caprylic acid or lauric amine. A cured product having excellent elongation is obtained therefrom.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

* NOTICES *

JPO and INPII are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if small per one molecule of polymers, and a room-temperature-curing nature constituent which contains ten or less weight sections of bismuth compounds (B) to (A)100 weight section.

[Claim 2]A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if small per one molecule of polymers, (A) A room-temperature-curing nature constituent which contains acid or ten or less weight sections of alkalis (C) for a bismuth compound (B) to ten or less weight sections and (A)100 weight section to 100 weight sections.

[Claim 3]A room-temperature-curing nature constituent of claim 1 or claim 2 whose hydrolytic silicon group is a silicon functional group expressed with a following general formula.

$\text{--SiX}_a\text{R}_{3-a}$ (as for a univalent hydrocarbon group or a halogenated hydrocarbon group, and X, in the inside of a formula, and R, a hydrolytic basis and a are the integers of 1, 2, or 3)

[Claim 4]A room-temperature-curing nature constituent of claim 1 or claim 2 whose hydrolytic silicon group content polymers are the molecular weights 2000-50000.

[Claim 5]A room-temperature-curing nature constituent of claim 1 or claim 2 whose bismuth compound is an organic-carboxylic-acid salt of bismuth.

[Claim 6]A room-temperature-curing nature constituent of claim 5 whose organic-carboxylic-acid salt of bismuth is bismuth tris (2-ethylhexoate) or bismuth tris (neo decanoate).

[Claim 7]A room-temperature-curing nature constituent of claim 2 whose acid is organic carboxylic acid.

[Claim 8]A room-temperature-curing nature constituent of claim 2 whose alkali is organic amine.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]
[Industrial Application]This invention relates to the room-temperature-curing nature constituent containing a hydrolytic silicon group content polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art]If exposed into 4 air moisture, the compound of the silicon functional group content organicity polymer which can be hardened to a rubber-like substance is used for a sealing material's etc. use.

[0003]On the other hand, it is already known that a bismuth compound is effective as a catalyst of urethane.

For example, it is indicated to JP.61-235420.A.

However, the example used as a curing catalyst of a hydrolytic silicon group content polymer is not known until now.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As a catalyst which stiffens a hydrolytic silicon group content polymer at a room temperature conventionally, it is common to use the organic metal catalyst of tin and lead. However, these catalysts are catalysts suitable for urethane production, and are not enough, and development of a new curing catalyst is desired. [of the elongation of the hardened material obtained when it is used as a curing catalyst of a hydrolytic silicon group content polymer]

[0005]

[Means for Solving the Problem]A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if this invention is made that the above-mentioned problem should be solved and it is small per one molecule of polymers. And a room-temperature-curing nature constituent which contains ten or less weight sections of bismuth compounds (B) to (A)100 weight section is provided.

[0006]A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if there is little this invention per one molecule of polymers again, (A) Provide a room-temperature-curing nature constituent which contains acid or ten or less weight sections of alkalis (C) for a bismuth compound (B) to ten or less weight sections and (A)100 weight section to 100 weight sections.

[0007]This time, it newly became clear that a bismuth compound was dramatically effective as a curing catalyst in a room temperature of a hydrolytic silicon group content polymer as a result of examination. Elongation is improved and a hardenability constituent which uses a bismuth compound as a curing catalyst also has few problems of safety.

[0008]A reactant with organic carboxylic acid which it has 8-12 pieces preferably [bismuth salt which is indicated to JP.61-235420.A as a bismuth compound used by this invention, and 2-20 carbon numbers] is raised. Specifically, there are bismuth tris (neo decanoate), bismuth tris (2-ethylhexoate), etc.

[0009]The amount of bismuth compound used has ten or less weight sections of 0.01 to 3 especially preferably preferred weight sections 0.01 to 5 weight section.

[0010]In this invention, although a bismuth compound may be used independently, it can also be used together with acid or an alkali. Concomitant use with acid or an alkali has a hardening facilitatory

effect. When using acid or an alkali, ten or less weight sections of 0.001 to 5 weight sections are suitable for especially the amount used to a hydrolytic silicon group content polymer. It is 0.01 to 3 weight section most preferably.

[0011]Especially although organic acid or inorganic acid can be used as acid, an organic carboxylic acid compound is preferred. For example, acetic acid, propionic acid, caproic acid, caprylic acid, stearic acid, citrate, chloroacetic acid, acrylic acid, methacrylic acid, m-nitrobenzoic acid, or p-nitrobenzoic acid can usually use organic carboxylic acid of the carbon numbers 1-20. Solid acid, such as clay and aluminum silicate, can be used as inorganic acid.

[0012]Especially as an alkali, an organic amine compound's is preferred, and For example, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, a butylamine, Hexylamine, octyl amine, decyl amine, lauryl amine, Hexamethylenediamine, triethanolamine, dibutyl amine, Diethanolamine, N,N,N',N'-tetramethyl 1,3-butanediamine, Benzylamine, dimethylethylenediamine, dimethylamino ethanol, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, triethylamine, N,N-dimethylaniline, dimethylbenzyl aniline, etc. can be used.

[0013]As a hydrolytic silicon group content polymer of this invention, various polymers which have one or more hydrolytic silicon groups among one molecule and in which a main chain consists of polyether or polyester intrinsically can be used. A compound specifically indicated in the following literature is mentioned.

[0014]For example, a hydrolytic silicon group content polymer which introduced a hydrolytic silicon group into JP.46-12514.B, JP.3-47825.A, and JP.3-72527.A by a method which is stated to an end of a polyoxyalkylene compound below is indicated.

[0015]A polymer of polyglycol which has at the end the hydrolytic silicon group which combined JP.45-36319.B by specific bond groups, or a polyester system is indicated.

[0016]To JP.3-79627.A, what introduced a hydrolytic silicon group into a copolymer of monoepoxide, such as alkylene oxide, and unsaturation machine content monoepoxide, such as allyl glycidyl ether, is indicated.

[0017]Furthermore, Alkylene oxide, such as propylene oxide, is added to hydroxyl group end polybutadiene. To a polymer obtained, a hydrolytic silicon group. A hydrolytic silicon group content polymer (refer to the Japanese-Patent-Application-No. No. 110588 [two to] specification in connection with application of these people) of the molecular weights 300-30000 can be used with a polymer chain which main chains, such as what was introduced, have the residue of liquid rubber and/or hydrogenation liquid rubber, and has a polyether chain.

[0018]As for a main chain of a hydrolytic silicon group content polymer, what consists of polyoxyalkylene chain intrinsically or has polyoxyalkylene chain in a side chain is preferred. A hydrolytic silicon group content polymer introduces a hydrolytic silicon group into a compound which has such polyoxyalkylene chain and has a functional group, and is manufactured.

[0019]Polyoxyalkylene chain of a compound which has polyoxyalkylene chain, Monoepoxide, such as alkylene oxide, etc. are made to react to initiators, such as a polyhydroxy compound which has at least one hydroxyl group under existence of catalysts, such as an alkaline metal catalyst, a composite metal cyanide complex catalyst, and metalloporphyrin, and it is manufactured. As for a functional group number of a compound which has polyoxyalkylene chain, two or more are preferred, and 2 or 3 is especially preferred.

[0020]Especially a desirable compound is a compound which has a polyoxypropylene chain and has two pieces or three hydroxyl groups. Specifically, it is a propylene oxide adduct of polyoxypropylene diol, polyoxypropylene triol, liquid rubber, and/or hydrogenation liquid rubber, etc.

[0021]When using for a method of following (1), a polyoxyalkylene compound of olefin ends, such as an allyl end polyoxypropylene monoar, can also be used.

[0022]As a hydrolytic silicon group introduced into a compound which has the above-mentioned polyoxyalkylene chain, a silyl group expressed with a general formula (a) is good.
- SiX_aR_{3-a}... (a)

[0023]The inside R of a formula is a univalent hydrocarbon group or a halogenated hydrocarbon group, and eight or less carbon number is six or less alkyl group and a fluoro alkyl group preferably. They are low-grade alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, especially preferably. [0024]X is a hydrolytic basis, for example, there are a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an amide group, an amino group, an aminoxy group, a KETOKISHI mate group, etc. As for a

carbon number of a hydrolytic basis which has a carbon atom among these, six or less are preferred, and four especially or less are preferred. Desirable hydrolytic bases are a with a carbon number of four or less lower alkoxy group, especially a methoxy group and an ethoxy basis.

[0025]a is 1, 2, or 3 and it is preferred that it is especially 2 or 3.

[0026]As for a silyl group shown by a general formula (a), it is preferred to average in a total terminal group and to contain not less than 70% preferably not less than 50%.

[0027]Although a method in particular of introduction to a compound which has polyoxyalkylene chain of a silyl group shown by a general formula (a) is not limited, it can be introduced, for example by the following methods.

[0028](1) A method to which a hydrosilyl compound expressed with an end of a compound which has polyoxyalkylene chain by a general formula (b) that an olefin group was introduced is made to react.

[0029]HSiX_aR_{3-a} ... (b)

(the same as the above the inside R, X, and a of a formula)

[0030]As a method of introducing an olefin group here, A compound which has an unsaturation group and a functional group is made to react to terminal hydroxyl groups of a compound which has polyoxyalkylene. How to combine by ether bond, an ester bond, a urethane bond, carbonate combination, etc., Or when polymerizing alkylene oxide, a method of introducing an olefin group into a side chain, etc., are mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0031](2) A method to which a compound expressed with an end of a compound which has

polyoxyalkylene by a general formula (c) is made to react

[0032]

R_{3-a}-SiX_a-R¹-NCO ... (c)

(It is the same as the above the inside R, X, and a of a formula.) R¹ is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17.

[0033](3) A method to which W basis of a silicon compound expressed with a general formula (d) to this isocyanate group is made to react after making polyisocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to an end of a compound which has polyoxyalkylene and considering it as an isocyanate group end.

[0034]R_{3-a}-SiX_a-R¹W ... (d)

(The inside R of a formula, R¹, X, and a are the same as the above.) Active hydrogen containing group as which W was chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfinyl group, and an amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0035](4) A method which introduces an olefin group into an end of a compound which has polyoxyalkylene and to which the olefin group and a sulfinyl group of a silicon compound expressed with a general formula (d) whose W is a sulfinyl group are made to react.

[0036]If a hydrolytic silicon group content polymer in this invention contacts moisture, it will three-dimensionalize by crosslinking reaction, and it will be hardened.

[0037]As for a molecular weight of a hydrolytic silicon group content polymer in this invention, 2000-50000, especially 6000-50000 are preferred, and 16000-30000 are especially preferred.

[0038]The constituent of this invention can contain further various bulking agents, an additive agent, etc. Although general things, such as calcium carbonate, kaolin, talc, titanium oxide, aluminum silicate, or carbon black, are mentioned as a bulking agent, especially in order to speed up hardening, acid system bulking agents, such as kaolin and aluminum silicate, are preferred.

[0039]The amount used has the preferred range of zero to 300 weight section to hydrolytic silicon group content polymer 100 weight section.

[0040]As a plasticizer, a thing DOP (dioctyl phthalate), BBP (butylbenzyl phthalate), a chlorinated paraffin, epoxidized soybean oil, and usual [other] can use it in the range of zero to 200 weight section to hydrolytic silicon group content polymer 100 weight section.

[0041]Hydrogenation castor oil, a silicic acid anhydride, or organic bentonite is suitable for a dripping inhibitor. Various kinds of things according to which an antiaging agent is classified into an ultraviolet ray absorber, radical chain inhibitor, or a peroxide decomposition agent — it can be independent, or it can use together and can use.

[0042]a case where a room-temperature-curing nature constituent of this invention is used as for example, a structural sealing material — one component type — or it is applicable to both of the molds 2 component types. When using one component type, this constituent is adjusted with non-watery voice by a kneader etc., and a container which can intercept moisture is stuffed and it manufactures. In the case of two component types, it separates into two and an ingredient which promotes hardening, and the other ingredient are manufactured.

[0043]

[Example]Although the example of manufacture, an example, and a comparative example are concretely given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these.

[0044][The example of manufacture]

(Polymer A) The organic polymer which introduced the -SiCH₃(OCH₃)₂ group into the end of the linear polyoxypropylene polyol of the molecular weight 17000 to which dipropylene glycol was made to

add propylene oxide by the method given in JP,3-72527,A.

[0045](Polymer B) The organic polymer which introduced the -SiCH₃(OCH₃)₂ group into the end of the linear polyoxypropylene polyol of the molecular weight 22000 to which glycerin was made to add

propylene oxide by the method given in JP,3-72527,A.

[0046](Polymer C) The organic polymer which introduced the -SiCH₃(OCH₃)₂ group into the linear

polyoxypropylene polyol of the molecular weight 10000 to which dipropylene glycol was made to add

propylene oxide by the method given in JP,3-47825,A.

[0047](Polymer D) By the method of a statement, to JP,2-110588,A. The organic polymer which

introduced the -SiCH₃(OCH₃)₂ group into the end of the conversion oxypropylene compound of the

molecular weight 10000 which made propylene oxide add to hydrogenation polyisoprene system polyol

(epaule made from the Idemitsu petrochemistry, the molecular weight 2400, the functional group

number 2,2).

[0048]The example of the hardenability constituent prepared below using above-mentioned polymer A-D is shown. Examples 1-7 show an example and Example 8 shows a comparative example.

[0049]To polymer 100 weight sections each shown in Table 1, [Example 1] Calcium carbonate 140 weight section, After kneading DOP30 weight section, titanium oxide 20 weight section, hydrogenation castor oil 6 weight section, and antiaging agent 1 weight section by the system in which moisture does not exist substantially, one weight section of curing catalysts shown in Table 1 were added, it kneaded uniformly, and the hardenability constituent was obtained.

[0050][Examples 2-8] Except adding acid or alkali 0.3 weight section shown in Table 1 with a curing catalyst, the same operation as Example 1 was performed, and the hardenability constituent was obtained.

[0051]When H type specimen was produced according to JIS-5758 and it was recuperated for 14 days under 23 ** and 60% humidity atmosphere using the constituent obtained in Examples 1-8, the rubber-like elasticity object which hardened thoroughly to the inside in any case was acquired.

[0052]The result of having examined by pulling at the rate of 50 mm/min about these is shown in Table 1.

[0053]The result of having set these hardened materials in the state of 50 ** and 30% compression furthermore for 24 hours, and having canceled the set continuously, and having measured the recovery is collectively shown in Table 1.

[0054]The curing catalyst and acid which were used in Examples 1-8, and an alkali are as follows.

(Curing catalyst)

Catalyst compound E: Bismuth tris (ethylhexanoate)

Catalyst compound F: Bismuth tris (neo decanoate)

Catalyst compound G: Octylic acid tin [0055](The acid or alkali)

acid: — capryl lactam acid-base nature substance: — lauryl amine [0056]

[Table 1]

例	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体の種類 触媒化合物の種類 酸性・塩基性物質	A	A	A	A	B	C	D	A
	E	E	E	F	E	E	E	G
	—	塩基	酸	塩基	塩基	塩基	塩基	塩基
引 張 試 験	50%モジュラス (kg/cm ²)	2.1	2.3	2.1	2.4	3.5	4.3	3.7
結 果	破断強度 (kg/cm ²)	9.8	11.6	10.9	11.3	10.3	9.8	12.3
	伸び (%)	720	770	700	750	400	230	400
復 元 率	3時間後 (%)	84	87	83	87	93	95	90
	24時間後 (%)	85	90	86	92	95	97	93

[0057]
[Effect of the Invention]The hardenability constituent which has physical properties outstanding by this invention is obtained. Elongation is improved as compared with what uses a tin compound as a catalyst especially conventionally.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section classification] The 3rd classification of the part III gate
 [Publication date] July 27, Heisei 11 (1999)

[Publication No.] JP 5-39428.A
 [Date of Publication] February 19, Heisei 5 (1993)
 [Annual volume number] Publication of patent applications 5-395
 [Application number] Japanese Patent Application No. 3-219271
 [International Patent Classification (6th Edition)]

CO8L 101/10 KAR

CO8K 5/09

CO8L 71/02 LOD

[F1]

CO8L 101/10 KAR

CO8K 5/09

CO8L 71/02 LOD

[Written amendment]

[Filing date] July 22, Heisei 10

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Whole sentence

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[Document Name] Specification

[Title of the Invention] Room-temperature-curing nature constituent

[Claim(s)]

[Claim 1] A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if small per one molecule of polymers, and a room-temperature-curing nature constituent which contains ten or less 0 weight-section super-weight sections of bismuth compounds (B) to (A)100 weight section.
 [Claim 2] A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if small per one molecule of polymers, (A) a room-temperature-curing nature constituent which contains acid or ten or less 0 weight-section super-weight sections of alkalis (G) for a bismuth compound (B) to less than super-10 weight sections and (A)100 weight section to 100 weight sections 0 weight section.
 [Claim 3] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 1 or 2 whose hydrolytic silicon group is a silicon functional group expressed with a following general formula.

- SiX_aR_{3-a}

(As for a univalent hydrocarbon group or a halogenated hydrocarbon group, and X, in the inside of a formula, and R, a hydrolytic basis and a are the integers of 1, 2, or 3)

[Claim 4] Claim 1, the room-temperature-curing nature constituent according to claim 2 or 3 whose

molecular weights of a hydrolytic silicon group content polymer (A) are 2000-50000.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the room-temperature-curing nature constituent containing a hydrolytic silicon group content polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] If exposed into air moisture, the compound of the silicon functional group content organicity polymer which can be hardened to a rubber-like substance is used for a sealing material's etc. use.

[0003] On the other hand, it is already known that a bismuth compound is effective as a catalyst of urethane-izing.

For example, it is indicated to JP.61-235420.A.

However, the example used as a curing catalyst of a hydrolytic silicon group content polymer is not known until now.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a catalyst which stiffens a hydrolytic silicon group content polymer at a room temperature conventionally, it is common to use the organic metal catalyst of tin and lead. However, these catalysts are catalysts suitable for polyurethane manufacture, and are not enough, and development of a new curing catalyst is desired. [of the elongation of the hardened material obtained when it is used as a curing catalyst of a hydrolytic silicon group content polymer]

[0005]

[Means for Solving the Problem] A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if this invention is made that the above-mentioned problem should be solved and it is small per one molecule of polymers. And a room-temperature-curing nature constituent which contains ten or less 0 weight-section super-weight sections of bismuth compounds (B) to (A)100 weight section is provided.

[0006] A hydrolytic silicon group content polymer (A) which contains one hydrolytic silicon group even if

there is little this invention per one molecule of polymers again, (A) Provide a room-temperature-curing nature constituent which contains acid or ten or less 0 weight-section super-weight sections of alkalis (G) for a bismuth compound (B) to less than super-10 weight sections and (A)100 weight section to 100 weight sections 0 weight section.

[0007] This time, it newly became clear that a bismuth compound was dramatically effective as a curing catalyst in a room temperature of a hydrolytic silicon group content polymer (A) as a result of examination. Elongation is improved and a hardenability constituent which uses a bismuth compound (B) as a curing catalyst also has few problems of safety.

[0008] A reactant with organic carboxylic acid which it has 8-12 pieces preferably [bismuth salt which is indicated to JP.61-235420.A as a bismuth compound (B) used by this invention, and 2-20 carbon numbers] is mentioned. Specifically, there are bismuth tris (neo decanoate), bismuth tris (2-ethylhexanoate), etc.

[0009] It is less than super-10 weight sections 0 weight section to hydrolytic silicon group content polymer (A) 100 weight section, the amount of bismuth compound (B) used has 0.01 - 5 preferred weight section, and especially its 0.01 - 3 weight section is preferred.

[0010] In this invention, although a bismuth compound (B) may be used independently, it can also be used together with acid or an alkali (G). Concomitant use with acid or an alkali (G) has a hardening facilitatory effect. When using acid or an alkali (G), the amount used is ten or less weight sections to hydrolytic silicon group content polymer (A) 100 weight section, and especially 0.001 - 5 weight section is suitable for it. It is 0.01 to 3 weight section most preferably.

[0011] Especially although organic acid or inorganic acid can be used as acid, an organic carboxylic acid compound is preferred. For example, acetic acid, propionic acid, caproic acid, caprylic acid, stearic acid, citrate, chloroacetic acid, acrylic acid, methacrylic acid, m-nitrobenzoic acid, or p-nitrobenzoic acid can usually use organic carboxylic acid of the carbon numbers 1-20. Solid acid, such as clay and aluminum silicate, can be used as inorganic acid.

[0012] Especially as an alkali, an organic amine compound's is preferred, and For example,

diethylenetriamine, Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, a butylamine, Hexylamine, octyl amine, decyl amine, lauryl amine, Hexamethylenediamine, triethanolamine, dibutyl amine, Diethanolamine, N,N,N',N'-tetramethyl 1,3-butanediamine, Benzylamine, dimethylethylenediamine, dimethylamino ethanol, N,N,N',N'-

tetramethylethylenediamine, triethylamine, N,N-dimethylaniline, dimethylbenzyl aniline, etc. can be used.
 [0013]As a hydrolytic silicon group content polymer (A) of this invention, various polymers which have one or more hydrolytic silicon groups among one molecule and in which a main chain consists of polyether or polyester intrinsically can be used. A compound specifically indicated in the following literature is mentioned.

[0014]For example, a hydrolytic silicon group content polymer which introduced a hydrolytic silicon group into JP 46-12514B, JP 3-47825A, and JP 3-72527A by a method which is stated to an end of a polyoxyalkylene compound below is indicated.

[0015]A polymer of polyglycol which has at the end the hydrolytic silicon group combined with JP 45-36319B by specific bond groups, or a polyester system is indicated.

[0016]To JP 3-79627A, what introduced a hydrolytic silicon group into a copolymer of monoepoxide, such as alkylene oxide, and unsaturation group content monoepoxide, such as allyl glycidyl ether, is indicated.

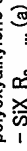
[0017]Furthermore, Alkylene oxide, such as propylene oxide, is added to hydroxyl group end polybutadiene. To a polymer obtained, a hydrolytic silicon group. A hydrolytic silicon group content polymer (refer to the Japanese Patent-Application-No. 110588 [two to] specification in connection with application of these people) of the molecular weights 300-30000 can be used with a polymer chain which main chains, such as what was introduced, have the residue of liquid rubber and/or hydrogenation liquid rubber, and has a polyether chain.

[0018]As for a main chain of a hydrolytic silicon group content polymer (A), what consists of polyoxyalkylene chain intrinsically or has polyoxyalkylene chain in a side chain is preferred. A hydrolytic silicon group content polymer introduces a hydrolytic silicon group into a compound which has such polyoxyalkylene chain and has a functional group, and is manufactured.

[0019]Polyoxyalkylene chain of a compound which has polyoxyalkylene chain, Monoepoxide, such as alkylene oxide, etc. are made to react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxyl group under existence of catalysts, such as an alkaline metal catalyst, a composite metal cyanide complex catalyst, and metalloporphyrin, and it is manufactured. As for a functional group number of a compound which has polyoxyalkylene chain, two or more are preferred, and 2 or 3 is especially preferred.
 [0020]Especially a desirable compound is a compound which has a polyoxypropylene chain and has two pieces or three hydroxyl groups. Specifically, it is a propylene oxide adduct of polyoxypropylene diol, polyoxypropylene triol, liquid rubber, and/or hydrogenation liquid rubber, etc.

[0021]When using for a method of following (1), a polyoxyalkylene compound of olefin ends, such as an allyl end polyoxypropylene monoar, can also be used.

[0022]As a hydrolytic silicon group introduced into a compound which has the above-mentioned polyoxyalkylene chain, a silyl group expressed with a general formula (a) is good.



[0023]The inside R of a formula is a univalent hydrocarbon group or a halogenated hydrocarbon group, and eight or less carbon number is six or less alkyl group and a fluoro alkyl group preferably. They are low-grade alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, especially preferably.

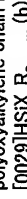
[0024]X is a hydrolytic basis, for example, there are a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an amide group, an amino group, an aminoxy group, a KETO(KISHI) mate group, etc. As for a carbon number of a hydrolytic basis which has a carbon atom among these, six or less are preferred, and four especially or less are preferred. Desirable hydrolytic bases are a with a carbon number of four or less lower alkoxy group, especially a methoxy group and an ethoxy basis.

[0025]a is 1, 2, or 3 and it is preferred that it is especially 2 or 3.

[0026]As for a silyl group expressed with a general formula (a), it is preferred to average in a total terminal group and to contain not less than 70% preferably not less than 50%.

[0027]Although a method in particular of introduction to a compound which has polyoxyalkylene chain of a silyl group expressed with a general formula (a) is not limited, it can be introduced, for example by the following methods.

[0028](1) A method to which a hydrosilyl compound expressed with an end of a compound which has polyoxyalkylene chain by a general formula (b) that an olefin group was introduced is made to react.



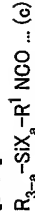
(the same as the above the inside R, X, and a of a formula)

[0030]As a method of introducing an olefin group here, A compound which has an unsaturation group and a functional group is made to react to terminal hydroxyl groups of a compound which has polyoxyalkylene. How to combine by ether bond, ester bond, a urethane bond, carbonate combination, etc., or when

polymerizing alkylene oxide, a method of introducing an olefin group into a side chain, etc. are mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0031](2) A method to which a compound expressed with an end of a compound which has polyoxyalkylene by a general formula (c) is made to react.

[0032]



(It is the same as the above the inside R, X, and a of a formula.) R¹ is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17.

[0033](3) A method to which W basis of a silicon compound expressed with a general formula (d) to this isocyanate group is made to react after making polyisocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to an end of a compound which has polyoxyalkylene and considering it as an isocyanate group end.



(The inside R of a formula, R¹, X, and a are the same as the above.) Active hydrogen containing group as which W was chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulphydryl group, and an amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0035](4) A method which introduces an olefin group into an end of a compound which has polyoxyalkylene and to which the olefin group and a sulphydryl group of a silicon compound expressed with a general formula (d) whose W is a sulphydryl group are made to react.

[0036]If a hydrolytic silicon group content polymer (A) in this invention contacts moisture, it will three-dimension-ize by crosslinking reaction, and it will be hardened.

[0037]As for a molecular weight of a hydrolytic silicon group content polymer (A) in this invention, 2000-50000, especially 6000-50000 are preferred, and 16000-30000 are the most preferred.

[0038]The constituent of this invention can contain further various bulking agents, an additive agent, etc. Although general things, such as calcium carbonate, kaolin, talc, titanium oxide, aluminum silicate, or carbon black, are mentioned as a bulking agent, especially in order to speed up hardening, acid system bulking agents, such as kaolin and aluminum silicate, are preferred.

[0039]Although these are not indispensable, the amount of [in case used of using it] has a preferred range not more than super-300 weight sections 0 weight section to hydrolytic silicon group content polymer (A) 100 weight section.

[0040]As a plasticizer, a thing DOP (dioctyl phthalate), BBP (butylbenzyl phthalate), a chlorinated paraffin, epoxidized soybean oil, and usual [other] can use it in not more than super-200 weight sections 0 weight section to hydrolytic silicon group content polymer (A) 100 weight section.

[0041]Hydrogenation castor oil, a silicic acid anhydride, or organic bentonite is suitable for a dripping into an ultraviolet ray absorbent, radical chain inhibitor, or a peroxide decomposition agent.

[0042]a case where a room-temperature-curing nature constituent of this invention is used as for example, a structural sealing material — one component type — or it is applicable to both of the molds 2 component types. When using one component type, this constituent is prepared by a kneader etc. according to non-watery voice, and a container which can intercept moisture is stuffed and it manufactures. In the case of two component types, it separates into two and an ingredient which promotes hardening, and the other ingredient are manufactured.

[0043]

[Example]Although the example of manufacture, an example, and a comparative example are concretely given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these.
 [0044][The example of manufacture]

(Polymer A) The organic polymer which introduced the -SiCH₃(OCH₃)₂ group into the end of the linear polyoxypropylene polyol of the molecular weight 17000 to which dipropylene glycol was made to add propylene oxide by the method given in JP 3-72527A.

[0045](Polymer B) The organic polymer which introduced the -SiCH₃(OCH₃)₂ group into the end of the linear polyoxypropylene polyol of the molecular weight 22000 to which glycerin was made to add propylene oxide by the method given in JP 3-72527A.

[0046](Polymer C) The organic polymer which introduced the -SiCH₃(OCH₃)₂ group into the linear

polyoxypropylene polyol of the molecular weight 10000 to which dipropylene glycol was made to add

propylene oxide by the method given in JP.3-47825,A.
[0047](Polymer D) By the method of a statement, to JP.2-110588,A. At the end of the conversion oxypropylene compound of the molecular weight 10000 to which hydrogenation polyisoprene system polyol (epaule made) was made to add propylene oxide, a $-SiCH_3(OC_2H_5)_2$ group. The introduced organic polymer. number 2.2 was made to add propylene oxide, a $-SiCH_3(OC_2H_5)_2$ group. The introduced organic polymer.
[0048]The examples of the hardenability constituent prepared below using above-mentioned polymer A-D is shown. Examples 1-7 show an example and Example 8 shows a comparative example.
[0049]To polymer 100 weight sections each shown in Table 1. [Example 1] Calcium carbonate 140 weight section, After kneading DOP30 weight section, titanium oxide 20 weight section, hydrogenation castor oil 6 weight section, and antiaging agent 1 weight section by the system in which moisture does not exist substantially, one weight section of curing catalysts shown in Table 1 were added, it kneaded uniformly, and the hardenability constituent was obtained.
[0050][Examples 2-8] Except adding acid or alkali 0.3 weight section shown in Table 1 with a curing catalyst, the same operation as Example 1 was performed, and the hardenability constituent was obtained.
[0051]When H type specimen was produced according to JIS-A5758 and it was recuperated for 14 days under 23 ** and 60% humidity atmosphere using the constituent obtained in Examples 1-8, the rubber-like elasticity object which hardened thoroughly to the inside in any case was acquired.
[0052]The result of having examined by pulling at the rate of 50 mm/min about these is shown in Table 1.
[0053]The result of having set these hardened materials in the state of 50 ** and 30% compression furthermore for 24 hours, and having canceled the set continuously, and having measured the recovery is collectively shown in Table 1.
[0054]The curing catalyst and acid which were used in Examples 1-8, and an alkali are as follows.
(Curing catalyst)
Catalyst compound E: Bismuth tris (2-ethylhexanoate)
Catalyst compound F: Bismuth tris (neo decanoate)
Catalyst-compound G: 2-ethylhexanoic acid tin
[0055](The acid or alkali)
Acid: Caprylic acid
Alkali: Lauryl amine
[0056]
[Table 1]

例	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体の種類	A	A	A	A	B	C	D	A
触媒化合物の種類	E	E	E	F	E	E	E	G
酸性・塩基性物質	-	塩基	酸	塩基	塩基	塩基	塩基	塩基
引張試験	2.1	2.3	2.1	2.4	3.5	4.3	3.7	2.2
50%モジュラス (kg/cm ²)								
破断強度(kg/cm ²)	9.8	11.6	10.9	11.3	10.3	9.8	12.3	9.1
伸び (%)	720	770	700	750	400	230	400	480
3時間後 (%)	84	87	83	87	93	95	90	86
24時間後 (%)	85	90	86	92	95	97	93	90

[0057]

[Effect of the Invention]The hardenability constituent which has physical properties outstanding by this invention is obtained. Elongation is improved as compared with what uses a tin compound as a catalyst especially conventionally.

[Translation done.]